

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-199570

(43)Date of publication of application : 31.07.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/04

(21)Application number : 08-358332

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 28.12.1996

(72)Inventor : OKADA MIKIO

(54) MANUFACTURE OF BATTERY ELECTRODE AND BATTERY THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode manufacturing method which can charge macromolecules in an active material layer sufficiently deeply and uniformly while electron conductivity between active material particles of the electrode is maintained.

SOLUTION: By using a battery electrode involving a porous active material layer, and the mixed liquid which includes a polymer and the liquid which is slightly soluble to the polymer, the mixed liquid is held in the pores of the active material layer. It is possible to charge a large amount of the polymer in the active material layer sufficiently deeply and uniformly while electron conductivity between active material particles of the electrode is maintained. In an active material layer where heat generation chain reaction is most likely to be started easily at the time of safety test for battery such as nail stinging in a lithium battery or the like, a suppressing effect to start the heat generation chain reaction can be obtained, thus it is possible to provide a battery more excellent in its safety.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the electrode for cells characterized by making said mixed liquor hold in the hole of said active material layer using the mixed liquor containing the liquid which is difficulty solubility to the electrode for cells which is the manufacturing method of the electrode for cells which made the macromolecule hold, and was equipped with the porosity active material layer, and a macromolecule and said macromolecule.

[Claim 2] The manufacturing method of the electrode for cells according to claim 1 characterized by the rate of the difficulty solubility liquid in mixed liquor being more than 0.1 Wt%.

[Claim 3] Claim 1 ** characterized by mixed liquor containing water is the manufacturing method of the electrode for cells given in two.

[Claim 4] Claim 1 and 2 ** to which a giant molecule is characterized by polyvinylidene fluoride, a polyvinyl chloride, a polyacrylonitrile, a polyvinyl sulfone, or polyimide ** containing the copolymer which makes them a principal component are the manufacturing method of the electrode for cells given in three.

[Claim 5] Claims 1 and 2 and 3 ** to which mixed liquor is characterized by N-methyl-2-pyrrolidone ** containing dimethylformamide are the manufacturing method of the electrode for cells given in four.

[Claim 6] The cell equipped with the electrode manufactured according to the manufacturing method claims 1, 2, 3, and 4 or given in five.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the electrode for cells.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order that a lithium cell and a lithium ion battery may use the inflammable organic electrolytic solution for an electrolyte unlike the lead accumulator which used the water solution for the electrolyte, a nickel-cadmium battery, a nickel hydride battery, etc., they need to be equipped with various safing components, such as a relief valve, a protection network, and a PTC component, from the problem on the safety, and have the problem that cost becomes high. Therefore, instead of the organic electrolytic solution, by using a solid-state polyelectrolyte more lacking in chemical reactivity, the safety of a cell is raised and to omit the above-mentioned safing component is tried. Moreover, application of a solid-state polyelectrolyte is tried also in the purposes, such as the flexibility of a cell configuration, simplification of a production process, and reduction of a manufacturing cost.

[0003] As an ion conductivity giant molecule, many complexes of polyethers, such as polyethylene oxide and polypropylene oxide, and an alkali-metal salt are studied. However, a polyether is difficult to acquire high ion conductivity, with sufficient mechanical strength maintained, and since conductivity is moreover greatly influenced by temperature and conductivity sufficient at a room temperature is not obtained, the polysiloxane or poly FOSUFAZEN which has the comb mold macromolecule and polyether chain which have a polyether in a side chain, the copolymer of other monomers, and a polyether in a side chain, the bridge formation object of a polyether, etc. are tried.

[0004] Furthermore, by infiltrating the electrolytic solution into a giant molecule, a gel solid electrolyte is manufactured and to apply to a lithium system cell is also tried. There are a polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, a polyvinyl chloride, a polyvinyl ape phon, polyvinyl pyrrolidinone, etc. in the giant molecule currently used in this gel solid electrolyte. By using the copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, the degree of crystallinity of a macromolecule is reduced, it is made easy to sink in the electrolytic solution and to raise conductivity is also tried. Moreover, to manufacture a poly membrane by desiccation of latexes, such as nitrile rubber, styrene butadiene rubber, polybutadiene, and a polyvinyl pyrrolidone, and to manufacture the lithium ion conductive polymer film by infiltrating the electrolytic solution into this is also tried.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to contact the active material particle and polyelectrolyte of an electrode good, it fully needs to be filled up with a macromolecule into the hole of an active material layer. Moreover, even if it is the case where a polyelectrolyte and the organic electrolytic solution of isolation are used together, in order to raise the safety of a cell and to reduce the amount of electrolytic solutions of isolation, it is desirable to be filled up with a lot of macromolecules as much as possible into the hole of an active material layer.

[0006] There are an approach ***** fills up a charge collector with an active material and a

macromolecule at coincidence as an approach filled up with a macromolecule into the hole of an active material layer after adding a macromolecule to the paste of an active material particle beforehand, and an approach filled up with a macromolecule paste into the hole of an active material layer after ***** is filled up with an active material at a charge collector.

[0007] After adding a macromolecule to the paste of an active material particle beforehand, although the approach ***** fills up a charge collector with an active material and a macromolecule at coincidence can fill up an active material layer with a lot of macromolecules easily, since contact of active material particles is easy to be interrupted with a macromolecule, the trouble that the electronic conduction nature between active material particles becomes inadequate is.

[0008] Moreover, although the electronic conduction nature between active material particles is fully maintained since, as for the approach filled up with a macromolecule paste into the hole of an active material layer after ***** fills up a charge collector with an active material, contact of active material particles is not interrupted with a macromolecule. Since a macromolecule paste was hyperviscosity, it is difficult to make an active material layer permeate sufficiently deeply, it will be applied only to the part near an electrode surface, and could not fill up homogeneity with it at an active material layer, but it had the trouble of becoming little [the fill].

[0009] This invention makes it possible to fill up an active material layer with a macromolecule sufficiently deeply at homogeneity, being made in view of the above-mentioned trouble, and maintaining the electronic conduction nature between the active material particles of an electrode.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The electrode for cells which this invention is the manufacturing method of the electrode which makes a macromolecule hold to an electrode, and was equipped with the porosity active material layer, It is what is characterized by making said mixed liquor hold in the hole of said active material layer using the mixed liquor which contains the liquid which is difficulty solubility to a macromolecule and said macromolecule. According to the manufacturing method of this completely new electrode for cells It makes it possible to fill up an active material layer with a macromolecule sufficiently deeply at homogeneity, maintaining the electronic conduction nature between the active material particles of an electrode.

[0011]

[Embodiment of the Invention] By the method of manufacturing the electrode equipped with the conventional macromolecule, the trouble that it could not be filled up with a macromolecule at homogeneity was in the active material layer deeply enough, maintaining the electronic conduction nature between the active material particles of an electrode.

[0012] Since an active material layer can be filled up with a macromolecule sufficiently deeply at homogeneity even if it is the case where a macromolecule is made to hold to an electrode, after manufacturing the electrode beforehand equipped with the active material, the electronic conduction nature between active material particles can make a macromolecule hold to an electrode in the sufficient condition in this invention.

[0013] Since, as for the solution containing a macromolecule, breadth and macromolecule chains are [the macromolecule chain] usually entangled into the solution, it becomes hyperviscosity. The mimetic diagram is shown in drawing 1 . Therefore, when it is going to fill up with the mixed liquor which contains a macromolecule in the hole of an active material layer after manufacturing the electrode beforehand equipped with the active material, into the hole of an active material layer, it is fully deep and cannot be filled up with a lot of macromolecules.

[0014] However, the manufacturing method of the electrode for cells by this invention is a manufacturing method of the electrode which makes said macromolecule hold to an electrode using the mixed liquor containing a macromolecule, and is characterized by making the mixed liquor which contains the liquid which is difficulty solubility, and said macromolecule to said macromolecule in the hole of the porosity electrode equipped with the electrode active material hold. Therefore, in this invention, since the mixed liquor containing a macromolecule contains the liquid which cannot dissolve a macromolecule easily, the ease of carrying out of the dissolution of the macromolecule to mixed liquor

can fall, and the one more nearly spherical than the case where the macromolecule chain in mixed liquor spreads can exist in stability. The mimetic diagram is shown in drawing 2. As the result, a tangle of macromolecule chains decreased and it found out by experiment that the viscosity of mixed liquor fell sharply. Therefore, when it is going to fill up with the mixed liquor which contains a macromolecule in the hole of an active material layer after manufacturing the electrode beforehand equipped with the active material, in the approach by this invention, into the hole of an active material layer, it is fully deep and can be filled up with a lot of macromolecules.

[0015] In this invention, since it can be filled up with a lot of macromolecules into the hole of an active material layer, the amount [**** / in the hole of an active material layer] of electrolytic solutions can be reduced. therefore, it can set to a lithium cell etc. -- ****(ing) -- etc. -- the effectiveness which inhibits initiation of exoergic chain reaction in the active material layer which exoergic chain reaction tends to start in the case of the safety test of a cell can be expected, and the cell which is more excellent in safety can be manufactured by using the electrode by this invention.

[0016] As a result, maintaining the electronic conduction nature between the active material particles of an electrode, by the method of manufacturing the electrode by this invention, homogeneity can be filled up with a macromolecule deeply enough into an active material layer, and a safe cell can be manufactured.

[0017] In this invention, the liquid which is difficulty solubility is not limited to the matter which is a liquid in ordinary temperature and atmospheric pressure to a macromolecule, but when temperature and a pressure are changed and the matter is made into a liquid condition, the matter which is difficulty solubility is included to said macromolecule.

[0018] In this invention, as for the macromolecule with which an electrode is equipped, it is desirable to be used as an ionic conduction nature polyelectrolyte into a cell so that it may not become the hindrance of ionic conduction. Moreover, since an ionic conduction nature polyelectrolyte has the strong polarity in many cases, it is easy to absorb moisture, CO₂, etc. as an impurity out of atmospheric air, and this may have a bad influence on the cell engine performance. Therefore, after making a macromolecule hold to an electrode and the aforementioned ionic conduction nature polyelectrolyte performs the press of an electrode, desiccation, rolling up, insertion of the electrode to a cell case, obturation of a cell case, etc., it is ideal to carry out humidity of the macromolecule with the electrolytic solution, and to consider as a polyelectrolyte by the clysis of the electrolytic solution.

[0019] Even if it is the case where the macromolecule with which an electrode is equipped is an ionic conduction nature polyelectrolyte, the diffusion rate of the ion in a macromolecule is [be / it / under / electrolytic-solution / comparison] sharply slow. in this invention, the macromolecule with which an electrode is equipped does not serve as hindrance of ionic conduction -- as -- a hole -- having -- a hole -- it is desirable to hold the electrolytic solution to inside. In this case, since ion can move by diffusion promptly in the inside of the electrolytic solution, even if it is the case where an electrode is equipped with a macromolecule, cell performance degradation can be controlled. Moreover, as for the hole which the macromolecule with which an electrode is equipped has, it is desirable that it is a free passage hole, and the solvent extraction method is suitable as the method of manufacturing a macromolecule for having this free passage hole. A solvent extraction method is the approach of manufacturing the macromolecule which has a free passage hole by being insolubility and permuting the 1st solvent which dissolved the macromolecule with said 1st solvent and 2nd solvent with compatibility to said macromolecule.

[0020] The electrode by this invention is effective especially when used for the electrolyte which needs to be equipped with various safing components, such as a relief valve, a protection network, and a PTC component, from the problem on the safety, and has the problem that cost becomes high by the cell using inflammable nonaqueous electrolyte. Moreover, the electrode by this invention is effective especially when used for the lithium cell which needs to be equipped with various safing components, such as a relief valve, a protection network, and a PTC component, from the problem on the safety, and has the problem that cost becomes high. By using the electrode by this invention which made the macromolecule hold to an electrode, these cells can be made safer and a safing component can be

omitted.

[0021]

[Example] Hereafter, it explains using the suitable example of this invention.

[0022] (Example 1) According to the following procedure, the negative electrode of an example was manufactured using the manufacturing method of the electrode for cells by this invention.

[0023] Graphite 81Wt%, poly vinylidene fluoride (PVDF) 9Wt%, the active material paste which mixed N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 10Wt% was applied on copper foil with width of face of 22mm, a die length [of 500mm], and a thickness of 14 micrometers, it dried at 150 degrees C, and NMP was evaporated. This activity was performed to both sides of copper foil, and the negative electrode which equipped both sides with the active material layer was manufactured.

[0024] The giant-molecule paste which dissolved PVDF10Wt% in mixed liquor (NMP(90-x) Wt% and water xWt% (2 x= 0.1, 0.5, 5)) was applied to both sides of the above-mentioned negative electrode using the doctor blade method. As compared with the hole volume of an active material layer, the macromolecule paste of an overlarge was applied on the negative electrode by setting the clearance between the cutting edges of a doctor blade as 1mm at that time. After leaving this negative electrode for 2 hours and making a macromolecule paste permeate into the hole of an active material layer with osmotic pressure, by letting between rollers pass, it did not permeate in the electrode but the macromolecule paste in the condition of having adhered on an electrode was removed. This negative electrode was made immersed underwater, free passage porosity-ized processing was performed using the solvent extraction method of permuting NMP with water, and PVDF was solidified. the concentration of the water under macromolecule paste used by the above approach the negative electrode (A) by this invention, (B), (C), and in order of (D) (-- 0.1 and 0. -- 5, 2, and 5Wt%) were manufactured.

[0025] The negative electrode (E) by the well-known manufacturing method was manufactured from the former like the example 1 except having used the solution which dissolved PVDF10Wt% in the macromolecule paste used in case a macromolecule is made to hold to an electrode to NMP90Wt%, without using water.

[0026] It became clear that it fully filled up with PVDF also in the deep part of an active material layer, so that the water under used macromolecule paste was high concentration, as a result of observing the cutting plane of the negative electrode (E) by the well-known manufacturing method under a microscope from the negative electrode (A) by these this inventions, (B), (C), (D), and the former. Moreover, the chart of a value with which both sides of the restoration weight per electrode unit area of PVDF applied after forming an active material layer were combined is shown in Table 1. Table 1 shows that it can be filled up with a lot of PVDF(s) into the active material layer of an electrode, so that the water under used macromolecule paste is high concentration.

[0027]

[Table 1]

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt%)	高分子ペースト 中のNMP量 (Wt%)	電極に充填することがで きたPVDF重量 (g/cm ²)
負極(A)	0.1	88.9	3.6×10^{-4}
負極(B)	0.5	88.5	6.4×10^{-4}
負極(C)	2	88	8.9×10^{-4}
負極(D)	5	85	9.1×10^{-4}
負極(E)	0	90	1.1×10^{-4}

In this invention, although the reason with easy permeation of the macromolecule to a negative electrode is not certain, since the water in which a polymer solution cannot dissolve PVDF easily is included, the ease of carrying out of the dissolution of PVDF in a solution falls, and the one more nearly spherical than the case where the macromolecule chain in a solution spreads is considered that it can exist in stability. As a result, a tangle of macromolecule chains decreases and the viscosity of a solution falls sharply. Therefore, when it is going to fill up with a polymer solution into the hole of an active material layer and this invention is used, into the hole of an active material layer, it is fully deep and can be filled up with a lot of macromolecules.

[0028] (Example 2) The negative electrode (F) by this invention was manufactured like the example 1 except having used the solution which dissolved PVDF10Wt% in the giant-molecule paste used in case a giant molecule is made to hold to an electrode at mixed liquor (dimethylformamide (DMF) 88Wt% and water 2Wt%).

[0029] The negative electrode (G) by the well-known manufacturing method was manufactured from the former like the example 2 except having used the solution which dissolved PVDF10Wt% in the giant-molecule paste used in case a giant molecule is made to hold to an electrode to dimethylformamide (DMF) 90Wt%, without using water.

[0030] In the negative electrode (F) according to this invention as a result of observing the cutting plane of the negative electrode (G) by the well-known manufacturing method under a microscope from the negative electrode (F) by these this inventions, and the former In the negative electrode (G) according to the manufacturing method well-known from the former to PVDF having been distributed over homogeneity at the whole active material layer, and having fully filled up also in the deep part of an active material layer PVDF inclined only on the surface of the active material layer, and was distributed, and it hardly filled up with it in the deep part of an active material layer. Moreover, the chart of a value with which both sides of the restoration weight per electrode unit area of PVDF applied after forming an active material layer were combined is shown in Table 2. Table 2 shows that the negative electrode (F) by this invention can be filled up with very a lot of PVDF(s) from the former into the active material layer of an electrode to the negative electrode (G) by the well-known manufacturing method.

[0031]

[Table 2]

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt%)	高分子ペースト 中のDMF量 (Wt%)	電極に充填することが できたPVDF重量 (g/cm ²)
負極 (F)	2	88	8.6×10^{-4}
負極 (G)	0	90	1.0×10^{-4}

In this invention, although the reason with easy permeation of the macromolecule to a negative electrode is not certain, since the water in which a polymer solution cannot dissolve PVDF easily is included, the ease of carrying out of the dissolution of PVDF in a solution falls, and the one more nearly spherical than the case where the macromolecule chain in a solution spreads is considered that it can exist in stability. As a result, a tangle of macromolecule chains decreases and the viscosity of a solution falls sharply. Therefore, when it is going to fill up with a polymer solution into the hole of an active material layer and this invention is used, into the hole of an active material layer, it is fully deep and can be filled up with a lot of macromolecules.

[0032] (Example 3) The negative electrode (H) by this invention was manufactured like the example 1 except having used the solution which dissolved polyvinyl chloride (PVC) 10Wt% in the giant-molecule paste used in case a giant molecule is made to hold to an electrode at mixed liquor (NMP88Wt% and water 2Wt%).

[0033] The negative electrode (I) by the well-known manufacturing method was manufactured from the

former like the example 3 except having used the solution which dissolved PVC10Wt% in the macromolecule paste used in case a macromolecule is made to hold to an electrode to NMP90Wt%, without using water.

[0034] In the negative electrode (H) according to this invention as a result of observing the cutting plane of the negative electrode (I) by the well-known manufacturing method under a microscope from the negative electrode (H) by these this inventions, and the former PVC was distributed over homogeneity at the whole active material layer, to having fully filled up also in the deep part of an active material layer, PVC inclined only on the surface of the active material layer, and was distributed from the former in the negative electrode (I) by the well-known manufacturing method, and it hardly filled up in the deep part of an active material layer. Moreover, the chart of a value with which both sides of the restoration weight per electrode unit area of PVC applied after forming an active material layer were combined is shown in Table 3. Table 3 shows that the negative electrode (H) by this invention can be filled up with very a lot of PVC from the former into the active material layer of an electrode to the negative electrode (I) by the well-known manufacturing method.

[0035]

[Table 3]

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt %)	高分子ペースト 中のNMP量 (Wt %)	電極に充填することがで きたPVC重量 (g/cm ²)
負極 (H)	2	88	8.4×10^{-4}
負極 (I)	0	90	1.7×10^{-4}

In this invention, although the reason with easy permeation of the macromolecule to a negative electrode is not certain, since the water in which a polymer solution cannot dissolve PVC easily is included, the ease of carrying out of the dissolution of PVC in a solution falls, and the one more nearly spherical than the case where the macromolecule chain in a solution spreads is considered that it can exist in stability. As a result, a tangle of macromolecule chains decreases and the viscosity of a solution falls sharply. Therefore, when it is going to fill up with a polymer solution into the hole of an active material layer and this invention is used, into the hole of an active material layer, it is fully deep and can be filled up with a lot of macromolecules.

[0036] (Example 4) The negative electrode (J) by this invention was manufactured like the example 1 except having used the solution which dissolved polyacrylonitrile (PAN) 10Wt% in the macromolecule paste used in case a macromolecule is made to hold to an electrode at mixed liquor (NMP88Wt% and water 2Wt%).

[0037] The negative electrode (K) by the well-known manufacturing method was manufactured from the former like the example 4 except having used the solution which dissolved PAN10Wt% in the macromolecule paste used in case a macromolecule is made to hold to an electrode to NMP90Wt%, without using water.

[0038] In the negative electrode (J) according to this invention as a result of observing the cutting plane of the negative electrode (K) by the well-known manufacturing method under a microscope from the negative electrode (J) by these this inventions, and the former PAN was distributed over homogeneity at the whole active material layer, to having fully filled up also in the deep part of an active material layer, PAN inclined only on the surface of the active material layer, and was distributed from the former in the negative electrode (K) by the well-known manufacturing method, and it hardly filled up in the deep part of an active material layer. Moreover, the chart of a value with which both sides of the restoration weight per electrode unit area of PAN applied after forming an active material layer were combined is shown in Table 4. Table 4 shows that the negative electrode (J) by this invention can be filled up with very a lot of PAN(s) from the former into the active material layer of an electrode to the negative

electrode (K) by the well-known manufacturing method.

[0039]

[Table 4]

	高分子ペースト 中の水分量 (W t %)	高分子ペースト 中の N M P 量 (W t %)	電極に充填することがで きた P A N 重量 (g / c m ²)
負極 (J)	2	8 8	5.4×10^{-4}
負極 (K)	0	9 0	1.3×10^{-4}

In this invention, although the reason with easy permeation of the macromolecule to a negative electrode is not certain, since the water in which a polymer solution cannot dissolve PAN easily is included, the ease of carrying out of the dissolution of PAN in a solution falls, and the one more nearly spherical than the case where the macromolecule chain in a solution spreads is considered that it can exist in stability. As a result, a tangle of macromolecule chains decreases and the viscosity of a solution falls sharply. Therefore, when it is going to fill up with a polymer solution into the hole of an active material layer and this invention is used, into the hole of an active material layer, it is fully deep and can be filled up with a lot of macromolecules.

[0040] (Example 5) The negative electrode (L) by this invention was manufactured like the example 1 except having used the solution which dissolved polyvinyl sulfone (PVS) 10Wt% in the giant-molecule paste used in case a giant molecule is made to hold to an electrode at mixed liquor (NMP88Wt% and water 2Wt%).

[0041] The negative electrode (M) by the well-known manufacturing method was manufactured from the former like the example 5 except having used the solution which dissolved PVS10Wt% in the macromolecule paste used in case a macromolecule is made to hold to an electrode to NMP90Wt%, without using water.

[0042] In the negative electrode (L) according to this invention as a result of observing the cutting plane of the negative electrode (M) by the well-known manufacturing method under a microscope from the negative electrode (L) by these this inventions, and the former PVS was distributed over homogeneity at the whole active material layer, to having fully filled up also in the deep part of an active material layer, PVS inclined only on the surface of the active material layer, and was distributed from the former in the negative electrode (M) by the well-known manufacturing method, and it hardly filled up in the deep part of an active material layer. Moreover, the chart of a value with which both sides of the restoration weight per electrode unit area of PVS applied after forming an active material layer were combined is shown in Table 5. Table 5 shows that the negative electrode (L) by this invention can be filled up with very a lot of PVS(s) from the former into the active material layer of an electrode to the negative electrode (M) by the well-known manufacturing method.

[0043]

[Table 5]

	高分子ペースト 中の水分量 (W t %)	高分子ペースト 中の N M P 量 (W t %)	電極に充填することがで きた P V S 重量 (g / c m ²)
負極 (L)	2	8 8	9.8×10^{-4}
負極 (M)	0	9 0	2.3×10^{-4}

In this invention, although the reason with easy permeation of the macromolecule to a negative electrode is not certain, since the water in which a polymer solution cannot dissolve PVS easily is included, the

ease of carrying out of the dissolution of PVS in a solution falls, and the one more nearly spherical than the case where the macromolecule chain in a solution spreads is considered that it can exist in stability. As a result, a tangle of macromolecule chains decreases and the viscosity of a solution falls sharply. Therefore, when it is going to fill up with a polymer solution into the hole of an active material layer and this invention is used, into the hole of an active material layer, it is fully deep and can be filled up with a lot of macromolecules.

[0044] (Example 6) The negative electrode (N) by this invention was manufactured like the example 1 except having used the solution which dissolved DSDA polyimide (it is henceforth described as DSDA polyimide) by New Japan Chemical Co., Ltd. 10Wt% in the macromolecule paste used in case a macromolecule is made to hold to an electrode at mixed liquor (NMP88Wt% and water 2Wt%).

[0045] The negative electrode (O) by the well-known manufacturing method was manufactured from the former like the example 6 except having used the solution which dissolved DSDA polyimide 10Wt% in the macromolecule paste used in case a macromolecule is made to hold to an electrode to NMP90Wt%, without using water.

[0046] In the negative electrode (N) according to this invention as a result of observing the cutting plane of the negative electrode (O) by the well-known manufacturing method under a microscope from the negative electrode (N) by these this inventions, and the former In the negative electrode (O) according to the manufacturing method well-known from the former to DSDA polyimide having been distributed over homogeneity at the whole active material layer, and having fully filled up also in the deep part of an active material layer DSDA polyimide inclined only on the surface of the active material layer, and was distributed, and it hardly filled up with it in the deep part of an active material layer. Moreover, the chart of a value with which both sides of the restoration weight per electrode unit area of the DSDA polyimide applied after forming an active material layer were combined is shown in Table 6. Table 6 shows that the negative electrode (N) by this invention can be filled up with very a lot of DSDA polyimide from the former into the active material layer of an electrode to the negative electrode (O) by the well-known manufacturing method.

[0047]

[Table 6]

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt%)	高分子ペースト 中のNMP量 (Wt%)	電極に充填することが できたポリイミド重量 (g/cm ²)
負極(N)	2	88	8.8×10^{-4}
負極(O)	0	90	2.2×10^{-4}

In this invention, although the reason with easy permeation of the macromolecule to a negative electrode is not certain, since the water in which a polymer solution cannot dissolve polyimide easily is included, the ease of carrying out of the dissolution of polyimide in a solution falls, and the one more nearly spherical than the case where the macromolecule chain in a solution spreads is considered that it can exist in stability. As a result, a tangle of macromolecule chains decreases and the viscosity of a solution falls sharply. Therefore, when it is going to fill up with a polymer solution into the hole of an active material layer and this invention is used, into the hole of an active material layer, it is fully deep and can be filled up with a lot of macromolecules.

[0048] (Example 7) The lithium ion battery was manufactured using the well-known electrode from the electrode by this invention, and the former for a comparison, and the safety test was performed.

[0049] First, the method of manufacturing a positive electrode is described.

[0050] Acetylene black 6Wt%, PVDF9Wt%, what mixed NMP15Wt% was applied on aluminium foil with width of face of 20mm, a die length [of 480mm], and a thickness of 20 micrometers, it dried at 150 degrees C, and NMP was evaporated cobalt acid lithium 70Wt%. This activity was performed to

both sides of aluminium foil, and the positive electrode which equipped both sides with the active material layer was manufactured.

[0051] A negative electrode [in / to the above-mentioned positive electrode / examples 1-6] (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), The macromolecule was made to hold to an electrode like (L), (M), (N), and (O), and a positive electrode (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), and (O) be manufactured Moreover, the negative electrode (A) manufactured in the examples 1-6, (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), and (O) were used as a negative electrode for cell manufacture.

[0052] The polyethylene separator with a thickness of 30 micrometers was made to intervene in between, and the negative electrode and positive electrode which were manufactured as mentioned above and which made the giant molecule hold on the same conditions were rolled in piles, and were inserted into the stainless case with height of 47.0mm, a width of face [of 22.2mm], and a thickness of 6.4mm of a square shape. Mix ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) at the rate 1:1 of a volume ratio, and the electrolytic solution which added LiPF₆ of 1 mol/l is poured in. The cell (A) of nominal capacity 400mAh, (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), and (O) were manufactured. The concentration of the water in the polymer solution used for restoration of the macromolecule to the electrode used for each cell is shown in Table 7.

[0053]

[Table 7]

	高分子ペースト 中の水分量 (W t %)	釘刺し試験結果
電池 (A)	0.1	安全弁作動。発煙は生じなかった。
電池 (B)	0.5	安全弁作動。発煙は生じなかった。
電池 (C)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (D)	5	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (E)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (F)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (G)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (H)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (I)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (J)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (K)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (L)	2	安全弁作動。発煙は生じなかった。
電池 (M)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (N)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (O)	0	安全弁作動。発煙が生じた。

By clysis, the macromolecule which forward and a negative electrode hold was swollen with the

electrolytic solution, and became a polymer electrolyte. In the electrode, the hole with which neither an active material nor a macromolecule exists existed, the electrolytic solution was filled in the hole and the hole of a separator, and it became the cell which used together a polymer electrolyte and the electrolytic solution of isolation. If the internal pressure of **** (the so-called relief valve of a non-revert type) and a cell rises a slot to the above-mentioned stainless case, a crack will arise into the part of the slot and the gas inside a cell will be made to be emitted, and it was made for a cell case not to explode.

[0054] The comparative study of the following safeties was performed using these cells (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (I), (J), (K), (L), (M), (N), and (O). After charging and charging by the constant voltage of 4.5V continuously to 4.5V with a 400mA current in a room temperature for 2 hours using these cells, the cell was stabbed with the nail of the diameter of 3mm, and was made to penetrate it. The result is shown in Table 7.

[0055] From the result of Table 7, it can be said that the cell (A) manufactured using this invention, (B), (C), (D), (F), (H), (J), (L), and (N) are the cells which excelled the cell (E) manufactured by the well-known approach from the former, (G), (I), (K), (M), and (O) in safety. Since the electrode by this invention was filled up with a lot of macromolecules than the electrode manufactured by the well-known approach from the former in the electrode, this is because the internal pressure rise of the cell by evaporation of the calorific value by the chemical reaction of the electrolytic solution and the electrode by generation of heat in an electrode can lessen the amount [****] of electrolytic solutions and according to the internal short circuit at the time of pegging and the electrolytic solution was suppressed.

[0056] In an example, as a giant molecule in the manufacturing method of the electrode for cells by this invention made to hold to an electrode, although poly vinylidene fluoride, a polyvinyl chloride, a polyacrylonitrile, and polyvinyl sulfone ** are using DSDA polyimide. Even if it is independent, or it mixes and it uses the following giant molecules, in addition, good :polyethylene oxide, Polyethers, such as polypropylene oxide, a polyacrylonitrile, Poly vinylidene fluoride, a polyvinylidene chloride, polymethylmethacrylate, Polymethyl acrylate, polyvinyl alcohol, the poly methacrylonitrile, polyvinyl acetate, a polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneimine, polybutadiene, polystyrene, polyisoprenes, and these derivatives. Moreover, polyimide should just be a macromolecule which is not limited to DSDA polyimide and has an imide radical in a principal chain. Moreover, the copolymer which used as the principal component the various monomers which constitute the above-mentioned polymer may be used.

[0057] Although water is used in the example as a liquid which is difficulty solubility to the aforementioned macromolecule used in the manufacturing method of the electrode for cells by this invention. In addition, methyl alcohol with which the effectiveness as the case of water that it is the same when it is difficulty solubility is acquired to the giant molecule of the above [the liquid] when the following liquid is used, Various alcohol, such as ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, Hydrocarbons, such as a pentane, a hexane, benzene, toluene, and a xylene, A methyl chloride, dichloromethane, chloroform, a carbon tetrachloride, a dichloroethane, Phenols, such as halocarbons, such as trichloroethane, a phenol, and cresol, Nitrides, such as ester, such as fatty acids, such as ketones, such as the ether, such as diethylether, and an acetone, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid, methyl formate, an ethyl formate, methyl acetate, and ethyl acetate, nitromethane, nitroethane, a nitrobenzene, and an acetonitrile.

[0058] As a solvent which dissolves the giant molecule used for the mixed liquor containing a giant molecule in the manufacturing method of the electrode for cells by this invention in an example, N-methyl-2-pyrrolidone ** is the ether, such as carbonates, such as good :propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, wood ether, diethylether, ethyl methyl ether, and a tetrahydrofuran, dimethylacetamide, and 1-methyl-2-pyrrolidinone, even if it uses the following solvent although dimethylformamide is used in addition.

[0059] In said example, although graphite is used as a negative-electrode ingredient slack compound. In addition, the alloy of aluminum, Si, Pb, Sn, Zn, Cd, etc. and a lithium, Lithium nitrides, such as carbonaceous ingredients, such as a transition-metals multiple oxide of LiFe_2O_3 grade, transition-metals

oxide of MoO_2 grade, graphite, and carbon, and Li_5 (Li_3N), tin, the oxide of silicon, metal lithium foils, or such mixture may be used.

[0060] Furthermore, let a positive-electrode ingredient slack lithium be the compound in which occlusion emission is possible in said example. Although LiCoO_2 was used, it is not limited to this. Besides this, the multiple oxide and the oxide which has a tunnel-like hole expressed with an empirical formula Li_xMO_2 or $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (however, M transition metals, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$), and the metal chalcogen ghost of the layer structure can be used as an inorganic compound. As the example, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, MnO_2 and FeO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , TiO_2 , and TiS_2 grade are mentioned. Moreover, as an organic compound, conductive polymers, such as the poly aniline, etc. are mentioned, for example. Furthermore, an inorganic compound and an organic compound may not be asked, but the various above-mentioned active materials may be mixed and used.

[0061] Moreover, in said example, although the electrode for lithium ion batteries and the lithium ion battery using it are manufactured, even when it is not limited to this and uses for primary cells, such as rechargeable batteries, such as a lead accumulator, a nickel-cadmium battery, and a nickel hydride battery, and a lithium primary cell, it is effective.

[0062]

[Effect of the Invention] As stated above, the manufacturing method of the electrode which makes a macromolecule hold to an electrode by this invention The mixed liquor containing the liquid which is difficulty solubility is used to the electrode for cells equipped with the porosity active material layer, and a macromolecule and said macromolecule. It makes it possible to be filled up with a lot of macromolecules deep enough to homogeneity into an active material layer, being characterized by making said mixed liquor hold, and fully maintaining the electronic conduction nature between the active material particles of an electrode into the hole of said active material layer. The cell equipped with the electrode by this invention as a result can reduce the amount [**** / in the hole of an active material layer] of electrolytic solutions.

[0063] therefore, it can set to a lithium cell etc. -- ****(ing) -- etc. -- the effectiveness which inhibits initiation of exoergic chain reaction in the active material layer which exoergic chain reaction tends to start in the case of the safety test of a cell is acquired. As stated above, the cell which is more excellent in safety can be manufactured by using the electrode by this invention.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-199570

(43)公開日 平成10年(1998)7月31日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

4/04

4/04

Z

A

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平8-358332

(22)出願日

平成8年(1996)12月28日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地

(72)発明者 岡田 幹雄

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

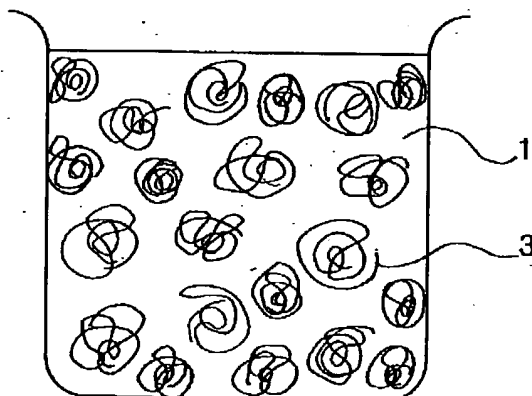
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 電池用電極の製造法及びその電極を備えた電池

(57)【要約】

【課題】電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層に十分深く均一に高分子を充填することを可能にする、電極の製造方法を提供する。

【解決手段】有孔性活物質層を備えた電池用電極と、高分子と前記高分子に対して難溶解性である液体とを含む混合液とを用い、前記活物質層の孔中に前記混合液を保持させる。電極の活物質粒子間の電子伝導性を十分に保ちながら、活物質層中に十分に深く均一に多量の高分子を充填することが可能になり、リチウム電池などにおける、釘刺しなどの電池の安全性試験の際に、最も発熱連鎖反応の開始しやすい活物質層内において、発熱連鎖反応の開始を抑止する効果が得られるので、より安全性に優れた電池を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子を保持させた電池用電極の製造法であって、有孔性活物質層を備えた電池用電極と、高分子と前記高分子に対して難溶解性である液体とを含む混合液とを用い、前記活物質層の孔中に前記混合液を保持させることを特徴とする電池用電極の製造方法。

【請求項2】混合液における難溶解性液体の割合が0.1Wt%以上であることを特徴とする請求項1記載の電池用電極の製造法。

【請求項3】混合液が水を含むことを特徴とする、請求項1又は2記載の電池用電極の製造法。

【請求項4】高分子がポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルスルホンもしくはポリイミド又はそれらを主成分とする共重合体を含むことを特徴とする、請求項1、2又は3記載の電池用電極の製造法。

【請求項5】混合液が、N-メチル-2-ピロリドン又はジメチルホルムアミドを含むことを特徴とする、請求項1、2、3又は4記載の電池用電極の製造法。

【請求項6】請求項1、2、3、4もしくは5記載の製造法により製造された電極を備えた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用電極の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム電池およびリチウムイオン電池は、電解質に水溶液を使用した鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池などと異なり、電解質に可燃性の有機電解液を使用するため、その安全性上の問題から、安全弁、保護回路、PTC素子などの、様々な安全化素子を備える必要があり、コストが高くなるという問題がある。従って、有機電解液の代わりに、より化学反応性に乏しい固体高分子電解質を用いることによって電池の安全性を向上させ、上記の安全化素子を省略することが試みられている。また、電池形状の柔軟性、製造工程の簡易化、製造コストの削減等の目的においても固体高分子電解質の適用が試みられている。

【0003】イオン伝導性高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルとアルカリ金属塩との錯体が多く研究されている。しかし、ポリエーテルは十分な機械的強度を保ったまま高いイオン導電性を得ることが困難であり、しかも導電率が温度に大きく影響されるために室温で十分な導電率が得られないことから、ポリエーテルを側鎖に有するくし型高分子、ポリエーテル鎖と他のモノマーの共重合体、ポリエーテルを側鎖に有するポリシロキサンまたはポリフォスファゼン、ポリエーテルの架橋体などが試みられている。

【0004】さらに、高分子に電解液を含浸させること

によってゲル状の固体電解質を製作し、リチウム系電池に適用することも試みられている。このゲル状の固体電解質において使用されている高分子には、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルスルホン、ポリビニルピロリジノン等がある。フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いることによって高分子の結晶化度を低下させ、電解液を含浸し易くして導電率を向上させることも試みられている。また、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリビニルピロリドン等のラテックスの乾燥によって高分子膜を製作し、これに電解液を含浸させることによってリチウムイオン導電性高分子膜を製作することも試みられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】電極の活物質粒子と高分子電解質とを良好に接触させるためには、活物質層の孔中に十分に高分子を充填する必要がある。また、高分子電解質と遊離の有機電解液を併用する場合であっても、電池の安全性を向上させるために遊離の電解液量を減らすためには、活物質層の孔中に極力多量の高分子を充填することが望ましい。

【0006】活物質層の孔中に高分子を充填する方法としては、予め高分子を活物質粒子のペーストに加えた後に、活物質と高分子とを同時に集電体に塗布又は充填する方法と、活物質を集電体に塗布又は充填した後に高分子ペーストを活物質層の孔中に充填する方法とがある。

【0007】予め高分子を活物質粒子のペーストに加えた後に、活物質と高分子とを同時に集電体に塗布又は充填する方法は、活物質層に多量の高分子を容易に充填することができるが、活物質粒子同士の接触が高分子によって遮られ易いために、活物質粒子間の電子伝導性が不十分となるという問題点がある。

【0008】また、活物質を集電体に塗布又は充填した後に高分子ペーストを活物質層の孔中に充填する方法は、活物質粒子同士の接触が高分子によって遮られることがないために活物質粒子間の電子伝導性は十分に保たれるが、高分子ペーストは高粘度であるため、活物質層に十分深く浸透させることが困難であり、電極表面に近い部分のみに塗布されてしまい、活物質層に均一に充填することができず、その充填量も少量となるという問題点があった。

【0009】本発明は、上記問題点を鑑みなされたものであり、電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層に十分深く均一に高分子を充填することを可能にするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、電極に高分子を保持させる電極の製造法であって、有孔性活物質層を備えた電池用電極と、高分子と前記高分子に対して難溶解性である液体とを含む混合液とを用い、前記活物質層

の孔中に前記混合液を保持させることを特徴とするものであり、この全く新しい電池用電極の製造法によって、電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層に十分深く均一に高分子を充填することを可能にするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】従来の、高分子を備えた電極の製法では、電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層に十分に深く均一に高分子を充填することができないという問題点があった。

【0012】本発明においては、予め活物質を備えた電極を製作した後に、電極に高分子を保持させた場合であっても、活物質層に十分深く均一に高分子を充填することができるため、活物質粒子間の電子伝導性が十分な状態で電極に高分子を保持させることができる。

【0013】高分子を含む溶液は、通常、高分子鎖が溶液中に広がり、高分子鎖同士が絡み合っているために高粘度となる。その模式図を図1に示す。従って、予め活物質を備えた電極を製作した後に、活物質層の孔中に高分子を含む混合液を充填しようとした場合、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができない。

【0014】しかし、本発明による電池用電極の製造法は、高分子を含む混合液を用いて電極に前記高分子を保持させる電極の製造法であって、電極活物質を備えた有孔性電極の孔中に、前記高分子に対して難溶解性である液体と前記高分子とを含む混合液を保持させることを特徴とする。従って、本発明においては、高分子を含む混合液が高分子を溶解し難い液体を含んでいるために、混合液への高分子の溶解のし易さが低下し、混合液中の高分子鎖は、広がった場合よりも球状の方が安定に存在することができる。その模式図を図2に示す。その結果として、高分子鎖同士の絡み合いが減少し、混合液の粘度が大幅に低下することを実験によって見いだした。従って、予め活物質を備えた電極を製作した後に、活物質層の孔中に高分子を含む混合液を充填しようとした場合、本発明による方法においては、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができる。

【0015】本発明においては、活物質層の孔中に多量の高分子を充填することができるため、活物質層の孔中の遊離な電解液量を減らすことができる。従って、リチウム電池などにおける、釘刺しなどの電池の安全性試験の際に、最も発熱連鎖反応の開始しやすい活物質層内において、発熱連鎖反応の開始を抑止する効果が期待でき、本発明による電極を用いることによって、より安全性に優れた電池を製作することができる。

【0016】結果として、本発明による電極の製法によって、電極の活物質粒子間の電子伝導性を保ちながら、活物質層中に十分に深く均一に高分子を充填することができ、安全な電池を製作することができる。

【0017】本発明において、高分子に対して難溶解性である液体とは、常温、大気圧において液体である物質に限定されず、温度、圧力を変化させてその物質を液体状態とした場合に、前記高分子に対して難溶解性である物質を含む。

【0018】本発明において、電極に備えられる高分子は、イオン伝導の妨げとならないように、電池中においてイオン電導性高分子電解質として用いられることが望ましい。また、イオン電導性高分子電解質は、極性が強い場合が多いために、大気中から不純物として水分、CO₂などを吸収しやすく、このことは電池性能に悪影響を及ぼす場合がある。従って、前記のイオン電導性高分子電解質は、電極に高分子を保持させた後に、電極のプレス、乾燥、巻き取り、電池ケースへの電極の挿入、電池ケースの封口などをおこなった後に、電解液の注液によって高分子を電解液で湿潤させて高分子電解質とすることが理想的である。

【0019】電極に備えられる高分子がイオン電導性高分子電解質である場合であっても、高分子中のイオンの拡散速度は電解液中と比較して大幅に遅い。本発明において、電極に備えられる高分子は、イオン伝導の妨げとならないように、孔を有し、孔中に電解液を保持することが望ましい。この場合には電解液中をイオンが速やかに拡散によって移動することができるため、電極に高分子を備える場合であっても、電池性能の低下を抑制することができる。また、電極に備えられる高分子が有する孔は、連通孔であることが望ましく、この連通孔を有する高分子の製法としては、溶媒抽出法が適している。溶媒抽出法とは、高分子を溶解した第1の溶媒を、前記高分子に対し不溶性で、かつ前記第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒で置換することによって、連通孔を有する高分子を製作する方法である。

【0020】本発明による電極は、その安全性上の問題から、安全弁、保護回路、PTC素子などの、様々な安全化素子を備える必要があり、コストが高くなるという問題がある、電解質に可燃性の非水電解質を用いる電池に使用される場合に特に有効である。また、本発明による電極は、その安全性上の問題から、安全弁、保護回路、PTC素子などの、様々な安全化素子を備える必要があり、コストが高くなるという問題がある、リチウム電池に使用される場合に特に有効である。本発明による、電極に高分子を保持させた電極を用いることによって、これらの電池をより安全なものとすることができ、安全化素子を省略することができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【0022】(実施例1) 下記の手順にしたがって、本発明による、電池用電極の製造法を用いて、実施例の負極を製作した。

【0023】グラファイト81Wt%、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)9Wt%、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)10Wt%を混合した活物質ペーストを幅22mm、長さ500mm、厚さ14 μ mの銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた負極を製作した。

【0024】上記の負極の両面に、PVDF10Wt%をNMP(90-x)Wt%と水xWt%(x=0、1、0.5、2、5)の混合液に溶解した高分子ペーストを、ドクターブレード法を用いて塗布した。その際、ドクターブレードの刃の隙間を1mmに設定することによって、活物質層の孔体積に比較して大過剰の高分子ペーストを負極上に塗布した。この負極を2時間放置して、高分子ペーストを浸透圧によって活物質層の孔中に浸透させた後に、ローラーの間を通すことによって、電極内に浸透せず、電極上に付着している状態の高分子ペーストを除去した。この負極を水中に浸漬させて、NMPを水で置換するという溶媒抽出法を用いて、連通多孔化処理を施してPVDFを固化した。以上の方法によつて*20

*て、本発明による負極(A)、(B)、(C)及び(D)(順に、用いた高分子ペースト中の水の濃度が0.1、0.5、2、5Wt%)を製作した。

【0025】電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、水を用いずにPVDF10Wt%をNMP90Wt%に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、従来から公知である製作法による負極(E)を製作した。

【0026】これらの、本発明による負極(A)、(B)、(C)及び(D)、及び従来から公知である製作法による負極(E)の切断面を顕微鏡で観察した結果、用いた高分子ペースト中の水が高濃度であるほど、PVDFが活物質層の深部へも十分に充填されることが判明した。また、活物質層を形成した後に塗布したPVDFの、電極単位面積当たりの充填重量の、両面を併せた値の一覧表を表1に示す。表1から、用いた高分子ペースト中の水が高濃度であるほど、電極の活物質層中に多量のPVDFを充填することができることがわかる。

【0027】

【表1】

	高分子ペースト中の水分量(Wt%)	高分子ペースト中のNMP量(Wt%)	電極に充填することができたPVDF重量(g/cm ²)
負極(A)	0.1	88.9	3.6×10^{-4}
負極(B)	0.5	88.5	6.4×10^{-4}
負極(C)	2	88	8.9×10^{-4}
負極(D)	5	85	9.1×10^{-4}
負極(E)	0	90	1.1×10^{-4}

本発明において、負極への高分子の浸入が容易な理由は定かではないが、高分子溶液がPVDFを溶解し難い水を含んでいるために、溶液へのPVDFの溶解のし易さが低下し、溶液中の高分子鎖は、広がった場合よりも球状の方が安定に存在することができるものと考えられる。結果として、高分子鎖同士の絡み合いが減少し、溶液の粘度が大幅に低下する。従って、活物質層の孔中に高分子溶液を充填しようとした際に、本発明を用いた場合には、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができる。

【0028】(実施例2)電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、PVDF10Wt%をジメチルホルムアミド(DMF)88Wt%と水2Wt%の混合液に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明による負極(F)を製作した。

【0029】電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、水を用いずにPVDF10Wt%をジメチルホルムアミド(DMF)90Wt%に溶解した溶液※50

※を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、従来から公知である製作法による負極(G)を製作した。

【0030】これらの、本発明による負極(F)及び従来から公知である製作法による負極(G)の切断面を顕微鏡で観察した結果、本発明による負極(F)においては、PVDFは活物質層の全体に均一に分布しており、活物質層の深部へも十分に充填されていたのに対し、従来から公知である製作法による負極(G)においては、PVDFは活物質層の表面のみに偏って分布しており、活物質層の深部へはほとんど充填されていなかった。また、活物質層を形成した後に塗布したPVDFの、電極単位面積当たりの充填重量の、両面を併せた値の一覧表を表2に示す。表2から、本発明による負極(F)は、従来から公知である製作法による負極(G)に対して、電極の活物質層中に非常に多量のPVDFを充填することができることがわかる。

【0031】

【表2】

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt %)	高分子ペースト 中のDMF量 (Wt %)	電極に充填することがで きたPVDF重量 (g/cm ²)
負極(F)	2	88	8.6×10^{-4}
負極(G)	0	90	1.0×10^{-4}

本発明において、負極への高分子の浸入が容易な理由は定かではないが、高分子溶液がPVDFを溶解し難い水を含んでいるために、溶液へのPVDFの溶解のし易さが低下し、溶液中の高分子鎖は、広がった場合よりも球状の方が安定に存在することができるものと考えられる。結果として、高分子鎖同士の絡み合いが減少し、溶液の粘度が大幅に低下する。従って、活物質層の孔中に高分子溶液を充填しようとした際に、本発明を用いた場合には、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができる。

【0032】(実施例3) 電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、ポリ塩化ビニル(PVC) 10Wt%をNMP 88Wt%と水2Wt%の混合液に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明による負極(H)を製作した。

【0033】電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、水を用いずにPVC 10Wt%をNMP 90Wt%に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例*

*3と同様にして、従来から公知である製作法による負極(I)を製作した。

10 【0034】これらの、本発明による負極(H)及び従来から公知である製作法による負極(I)の切断面を顕微鏡で観察した結果、本発明による負極(H)においては、PVCは活物質層の全体に均一に分布しており、活物質層の深部へも十分に充填されていたのに対し、従来から公知である製作法による負極(I)においては、PVCは活物質層の表面のみに偏って分布しており、活物質層の深部へはほとんど充填されていなかった。また、活物質層を形成した後に塗布したPVCの、電極単位面積当たりの充填重量の、両面を併せた値の一覧を表3に示す。表3から、本発明による負極(H)は、従来から公知である製作法による負極(I)に対して、電極の活物質層中に非常に多量のPVCを充填することができる。40

【0035】

【表3】

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt %)	高分子ペースト 中のNMP量 (Wt %)	電極に充填することがで きたPVC重量 (g/cm ²)
負極(H)	2	88	8.4×10^{-4}
負極(I)	0	90	1.7×10^{-4}

本発明において、負極への高分子の浸入が容易な理由は定かではないが、高分子溶液がPVCを溶解し難い水を含んでいるために、溶液へのPVCの溶解のし易さが低下し、溶液中の高分子鎖は、広がった場合よりも球状の方が安定に存在することができるものと考えられる。結果として、高分子鎖同士の絡み合いが減少し、溶液の粘度が大幅に低下する。従って、活物質層の孔中に高分子溶液を充填しようとした際に、本発明を用いた場合には、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができる。40

【0036】(実施例4) 電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、ポリアクリロニトリル(PAN) 10Wt%をNMP 88Wt%と水2Wt%の混合液に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明による負極(J)を製作した。

【0037】電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、水を用いずにPAN 10Wt%をNMP*

*90Wt%に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例4と同様にして、従来から公知である製作法による負極(K)を製作した。

【0038】これらの、本発明による負極(J)及び従来から公知である製作法による負極(K)の切断面を顕微鏡で観察した結果、本発明による負極(J)においては、PANは活物質層の全体に均一に分布しており、活物質層の深部へも十分に充填されていたのに対し、従来から公知である製作法による負極(K)においては、PANは活物質層の表面のみに偏って分布しており、活物質層の深部へはほとんど充填されていなかった。また、活物質層を形成した後に塗布したPANの、電極単位面積当たりの充填重量の、両面を併せた値の一覧を表4に示す。表4から、本発明による負極(J)は、従来から公知である製作法による負極(K)に対して、電極の活物質層中に非常に多量のPANを充填することができ50

【0039】

* * 【表4】

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt %)	高分子ペースト 中のNMP量 (Wt %)	電極に充填することがで きたPAN重量 (g/cm ²)
負極(J)	2	88	5.4×10^{-4}
負極(K)	0	90	1.3×10^{-4}

本発明において、負極への高分子の浸入が容易な理由は定かではないが、高分子溶液がPANを溶解し難い水を含んでいるために、溶液へのPANの溶解のし易さが低下し、溶液中の高分子鎖は、広がった場合よりも球状の方が安定に存在することができるものと考えられる。結果として、高分子鎖同士の絡み合いが減少し、溶液の粘度が大幅に低下する。従って、活物質層の孔中に高分子溶液を充填しようとした際に、本発明を用いた場合には、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができる。

【0040】(実施例5) 電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、ポリビニルスルホン(PVS) 10Wt%をNMP 88Wt%と水 2Wt%の混合液に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明による負極(L)を製作した。

【0041】電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、水を用いずにPVS 10Wt%をNMP 90Wt%に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例※

※5と同様にして、従来から公知である製作法による負極(M)を製作した。

【0042】これらの、本発明による負極(L)及び従来から公知である製作法による負極(M)の切断面を顕微鏡で観察した結果、本発明による負極(L)においては、PVSは活物質層の全体に均一に分布しており、活物質層の深部へも十分に充填されていたのに対し、従来から公知である製作法による負極(M)においては、PVSは活物質層の表面のみに偏って分布しており、活物質層の深部へはほとんど充填されていなかった。また、活物質層を形成した後に塗布したPVSの、電極単位面積当たりの充填重量の、両面を併せた値の一覧表を表5に示す。表5から、本発明による負極(L)は、従来から公知である製作法による負極(M)に対して、電極の活物質層中に非常に多量のPVSを充填することができることがわかる。

【0043】

【表5】

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt %)	高分子ペースト 中のNMP量 (Wt %)	電極に充填することがで きたPVS重量 (g/cm ²)
負極(L)	2	88	9.8×10^{-4}
負極(M)	0	90	2.3×10^{-4}

本発明において、負極への高分子の浸入が容易な理由は定かではないが、高分子溶液がPVSを溶解し難い水を含んでいるために、溶液へのPVSの溶解のし易さが低下し、溶液中の高分子鎖は、広がった場合よりも球状の方が安定に存在することができるものと考えられる。結果として、高分子鎖同士の絡み合いが減少し、溶液の粘度が大幅に低下する。従って、活物質層の孔中に高分子溶液を充填しようとした際に、本発明を用いた場合には、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができる。

【0044】(実施例6) 電極に高分子を保持させる際に用いる高分子ペーストに、新日本理化学(株)製DSDAポリイミド(以後DSDAポリイミドと記述) 10Wt%をNMP 88Wt%と水 2Wt%の混合液に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明による負極(N)を製作した。

【0045】電極に高分子を保持させる際に用いる高分子

★ペーストに、水を用いずにDSDAポリイミド 10Wt%をNMP 90Wt%に溶解した溶液を用いたこと以外は、実施例6と同様にして、従来から公知である製作法による負極(O)を製作した。

【0046】これらの、本発明による負極(N)及び従来から公知である製作法による負極(O)の切断面を顕微鏡で観察した結果、本発明による負極(N)においては、DSDAポリイミドは活物質層の全体に均一に分布しており、活物質層の深部へも十分に充填されていたのに対し、従来から公知である製作法による負極(O)においては、DSDAポリイミドは活物質層の表面のみに偏って分布しており、活物質層の深部へはほとんど充填されていなかった。また、活物質層を形成した後に塗布したDSDAポリイミドの、電極単位面積当たりの充填重量の、両面を併せた値の一覧表を表6に示す。表6から、本発明による負極(N)は、従来から公知である製作法による負極(O)に対して、電極の活物質層中に非

常に多量のDSDAポリイミドを充填することができる *【0047】
ことがわかる。 * 【表6】

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt%)	高分子ペースト 中のNMP量 (Wt%)	電極に充填することがで きたポリイミド重量 (g/cm ²)
負極(N)	2	88	8.8×10^{-4}
負極(O)	0	90	2.2×10^{-4}

本発明において、負極への高分子の浸入が容易な理由は定かではないが、高分子溶液がポリイミドを溶解し難い水を含んでいるために、溶液へのポリイミドの溶解のし易さが低下し、溶液中の高分子鎖は、広がった場合よりも球状の方が安定に存在することができるものと考えられる。結果として、高分子鎖同士の絡み合いが減少し、溶液の粘度が大幅に低下する。従って、活物質層の孔中に高分子溶液を充填しようとした際に、本発明を用いた場合には、活物質層の孔中に十分に深く、多量の高分子を充填することができる。

【0048】(実施例7)本発明による電極及び、比較用の従来から公知である電極を用いて、リチウムイオン電池を製作して安全性試験をおこなった。

【0049】まず、正極の製作法を記述する。

【0050】コバルト酸リチウム70Wt%、アセチレンブラック6Wt%、PVDF9Wt%、NMP15Wt%を混合したものを幅20mm、長さ480mm、厚さ20μmのアルミニウム箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業をアルミニウム箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた正極

を製作した。
【0051】上記の正極に、実施例1～6における負極(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)、※

※(M)、(N)及び(O)と同様にして電極に高分子を保持させ、正極(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)及び(O)を製作した。また、電池製作用の負極として、実施例1～6で製作した負極(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)及び(O)を用いた。

【0052】上記のようにして製作した、同一条件で高分子を保持させた負極と正極とを、間に厚さ30μmのポリエチレンセパレータを介在させて重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmの角形のステンレスケース中に挿入した。エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を体積比率1:1で混合し、1mol/lのLiPF₆を加えた電解液を注液して、公称容量400mAhの電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)及び(O)を製作した。各電池に用いた電極への高分子の充填に使用した高分子溶液中の水の濃度は、表7に示す。

【0053】

【表7】

	高分子ペースト 中の水分量 (Wt %)	釘刺し試験結果
電池 (A)	0.1	安全弁作動。発煙は生じなかった。
電池 (B)	0.5	安全弁作動。発煙は生じなかった。
電池 (C)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (D)	5	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (E)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (F)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (G)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (H)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (I)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (J)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (K)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (L)	2	安全弁作動。発煙は生じなかった。
電池 (M)	0	安全弁作動。発煙が生じた。
電池 (N)	2	安全弁の作動なし。発煙は生じなかった。
電池 (O)	0	安全弁作動。発煙が生じた。

注液によって、正・負極が保持する高分子は電解液で膨潤し、ポリマー電解質となった。電極内には活物質も高分子も存在しない孔が存在し、その孔およびセパレータの孔中には電解液が満たされて、ポリマー電解質と遊離の電解液とを併用した電池となった。上記ステンレスケースには溝を掘り（いわゆる非復帰式の安全弁）、電池の内圧が上昇するとその溝の部分に亀裂が生じて電池内部のガスが放出されるようにし、電池ケースが破裂しないようにした。

【0054】これらの電池 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N) 及び (O) を用いて、つぎのような安全性の比較試験をおこなった。これらの電池を用いて、室温において、400mAの電流で4.5Vまで充電し、続いて4.5Vの定電圧で2時間充電した後、3mm径の釘を電池に刺して貫通させた。その結果を表7に示す。

【0055】表7の結果から、本発明を用いて製作した電池 (A)、(B)、(C)、(D)、(F)、(H)、(J)、(L) 及び (N) は、従来から公知である方法によって製作した電池 (E)、(G)、(I)、(K)、(M) 及び (O) よりも安全性に優れ*

30 *た電池であるということが出来る。このことは、本発明による電極が、従来から公知である方法によって製作した電極よりも多量の高分子を電極内に充填することができたために、電極内の遊離な電解液量を少なくすることができ、釘差し時の内部短絡による発熱による、電解液と電極との化学反応による発熱量および電解液の気化による電池の内圧上昇を抑えることができたためである。

【0056】実施例においては、本発明による電池用電極の製造法における、電極に保持させる高分子として、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルスルホン又はDSDAポリイミドを使用しているが、その他に、次のような高分子を単独で、あるいは混合して用いてもよい：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレンおよびこれらの誘導体。また、ポリイミドはDSDAポリイミドに限定されるものではなく、主鎖にイミド基を有する高分子であればよ

い。また、上記のポリマーを構成する各種モノマーを主成分とした共重合体を用いてもよい。

【0057】実施例においては、本発明による電池用電極の製造法において用いられる、前記の高分子に対して難溶解性である液体として水を用いているが、その他につきの液体を用いた場合においても、その液体が前記の高分子に対して難溶解性である場合には水の場合と同様の効果が得られる：メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの各種アルコール、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭素、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、ジエチルエーテルなどのエーテル、アセトンなどのケトン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪酸、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの窒素化合物。

【0058】実施例においては、本発明による電池用電極の製造法における、高分子を含む混合液に用いる高分子を溶解する溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン又はジメチルホルムアミドを用いているが、その他につきの溶媒を用いてもよい：プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの炭酸エステル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン。

【0059】前記実施例においては、負極材料たる化合物としてグラファイトを使用しているが、その他に、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 LiFe_2O_3 等の遷移金属複合酸化物、 MoO_2 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、錫またはケイ素の酸化物、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0060】さらに、前記実施例においては、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物として LiCoO_2 を使用した、これに限定されるものではない。これ以外にも、無機化合物としては、組成式 Li_xMO_2 、または $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq$

1、 $0 \leq y \leq 2$)で表される、複合酸化物、トンネル状の孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化合物を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

10 【0061】また、前記実施例においては、リチウムイオン電池用の電極及びそれを用いたリチウムイオン電池を製作しているが、これに限定されるものではなく、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池などの二次電池、リチウム一次電池などの一次電池に用いた場合でも有効である。

【0062】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による、電極に高分子を保持させる電極の製造法は、有孔性活物質層を備えた電池用電極と、高分子と前記高分子に対して難溶解性である液体とを含む混合液とを用い、前記活物質層の孔中に前記混合液を保持させることを特徴とするものであり、電極の活物質粒子間の電子伝導性を十分に保ちながら、活物質層中に十分に深く均一に多量の高分子を充填することを可能にする。結果として、本発明による電極を備えた電池は、活物質層の孔中の遊離な電解液量を減らすことができる。

【0063】従って、リチウム電池などにおける、釘刺しなどの電池の安全性試験の際に、最も発熱連鎖反応の開始しやすい活物質層内において、発熱連鎖反応の開始を抑止する効果が得られる。以上述べたように、本発明による電極を用いることによって、より安全性に優れた電池を製作することができる。

【図面の簡単な説明】

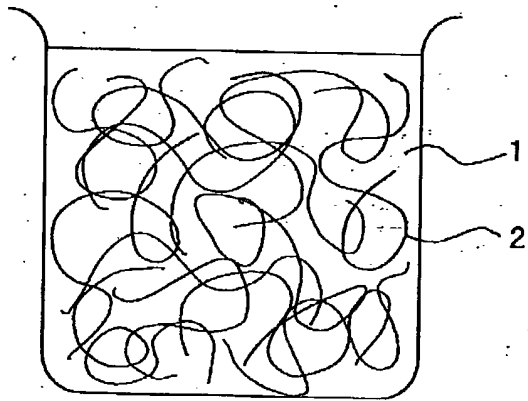
【図1】高分子と、前記高分子に対して難溶解性である液体を含まない混合液の模式図である。

【図2】高分子と、前記高分子に対して難溶解性である液体を含む混合液の模式図である。

【符号の説明】

- 1 高分子を溶解している溶媒
- 2 溶液中で広がって絡み合っている高分子鎖
- 3 高分子を含む混合液中で球状に存在する高分子鎖

【図1】



【図2】

